

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-253066

(P 2003-253066 A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003. 9. 10)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C O 8 L 23/10

C O 8 L 23/10

4J002

53/02

53/02

71/12

71/12

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願2002-59898 (P2002-59898)

(22) 出願日 平成14年3月6日 (2002. 3. 6)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 秋山 義邦

千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式会
社内

(72) 発明者 坂田 稔

千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式会
社内

Fターム (参考) 4J002 BB12W BB14W BB15W BP01Y BP014
BP02W CH07X GN00 GQ00

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびその製法

(57) 【要約】

【課題】 マトリックス相がポリプロピレン系樹脂、分散相がポリフェニレンエーテル+スチレン系樹脂からなる樹脂組成物における、層剥離現象を改良し、機械的強度および加工性に優れた材料の提供。

【解決手段】 マトリックス相がポリプロピレン系樹脂、分散相がポリフェニレンエーテル+スチレン系樹脂からなる樹脂組成物において、スチレン系樹脂の代わりに特定のビニル芳香族化合物系ブロック共重合体とポリフェニレンエーテルを熔融混練して得られる熱力学的に相溶化した混合物を分散相とすることにより、層剥離現象を改良し、機械的強度および加工性に優れた材料を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ポリプロピレン系樹脂 30～99 重量部のマトリックス相に対して、分散相を形成する樹脂組成物において、分散相が (b) ポリフェニレンエーテル 1～99 重量%および (c) ビニル芳香族化合物系ブロック共重合体であるアニオン重合して得られるビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック A と共役ジエン化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなり、該ビニル芳香族化合物の結合量が 55～95 重量%であるブロック共重合体またはその水素添加物 99～1 重量%の比率で熔融混合して得られる熱力学的に相溶化された混合物であり、かつ該分散相中に該ビニル芳香族化合物系ブロック共重合体に起因した共役ジエン化合物を主体とした重合体ブロックまたはその水素添加物が存在することを特徴とし、さらに混和剤が (d) アニオン重合して得られるビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック A と共役ジエン化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなり、該ビニル芳香族化合物の量が 25～50 重量%であるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体であり、分散相/混和剤 = 7/1～2/1 (重量比) であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】 (d) 成分である水添ブロック共重合体の水添する前のアニオン重合したブロック共重合体の共役ジエン化合物の 1, 2-ビニル結合量と 3, 4-ビニル結合量の合計量が 2～85%であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 (a) ポリプロピレン系樹脂の密度が 0.905 g/cm³ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 (b) ポリフェニレンエーテル 1～99 重量%および (c) ビニル芳香族化合物系ブロック共重合体であるアニオン重合して得られるビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック A と共役ジエン化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなり、該ビニル芳香族化合物の結合量が 55～95 重量%であるブロック共重合体またはその水素添加物 99～1 重量%からなる熔融状態の混練物 1～70 重量部に対して、(a) ポリプロピレン系樹脂 30～99 重量部および (d) アニオン重合して得られるビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック A と共役ジエン化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなり、該ビニル芳香族化合物の量が 25～50 重量%であるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体を、(b+c) 成分/(d) 成分 = 7/1～2/1 (重量比) の割合で添加してさらに熔融混練することを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、層剥離現象が改善され、耐衝撃性、耐熱性および加工性のバランスに優れた樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンエーテルは、機械的特性、電気特性、耐熱性、低温特性、耐吸水性に優れるものの、成形加工性や耐衝撃性に劣る欠点を有し、これを改良するためポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、各種エラストマー類等を配合することにより改良が成され、例えば電気・電子分野、事務機器ハウジング、自動車部品、精密部品、各種工業部品などへ樹脂組成物として改良された物が広く利用されている。しかしながら、このポリフェニレンエーテルとハイインパクトポリスチレンからなるポリフェニレンエーテル樹脂組成物(米国特許第 3383435 号明細書に開示されている)は、耐衝撃性が改善されるものの、耐薬品性に劣る欠点を有している。

【0003】 一方、ポリプロピレン樹脂は、成形加工性、耐水性、耐油性、耐酸性、耐アルカリ性などに優れた特性を有しているものの、耐熱性、剛性、耐衝撃性に劣る欠点を有するため、ポリプロピレン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂とを配合し、ポリプロピレン樹脂がマトリックスを形成し、ポリフェニレンエーテル樹脂が分散粒子を形成することにより、耐熱性、剛性が改良された樹脂組成物となることが知られている。かかる先行技術としては、例えば、米国特許第 3361851 号公報明細書では、ポリフェニレンエーテルをポリオレフィンとブレンドすることにより、耐溶剤性、耐衝撃性を改良する提案がなされ、米国特許第 4383082 号明細書およびヨーロッパ公開特許第 115712 号明細書ではポリフェニレンエーテルをポリオレフィンおよび水添ブロック共重合体とブレンドすることにより耐衝撃性を改良するという記載がなされている。

【0004】 また、特開昭 63-113058 号公報、特開昭 63-225642 号公報、米国特許第 4863997 号公報、特開平 3-72512 号公報、特開平 4-183748 号公報および特開平 5-320471 号公報には、ポリオレフィン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物の改質に特定の水添ブロック共重合体を配合し、耐薬品性、加工性に優れた樹脂組成物が提案されている。さらに、特開平 4-28739 号公報、特開平 4-28740 号公報においてはポリオレフィン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂および特定の水添ブロック共重合体からなる樹脂組成物を特定の方法で製造することにより、衝撃強度と剛性のバランスに優れた樹脂組成物が得られる製造方法が提案されている。

【0005】 同様に、特開平 7-166026 号公報においても特定の製造方法で得られる樹脂組成物が耐衝撃

性に優れた樹脂組成物をもたらす旨の提案がなされ、特開平7-165998号公報においては、ポリオレフィン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物の改質に特定の水添ブロック共重合体を配合し、耐熱性、耐衝撃性、成形性に優れた樹脂組成物が提案されている。また、本出願人は、特開平2-225563号公報、特開平3-185058号公報、特開平5-70679号公報、特開平5-295184号公報、特開平6-9828号公報、特開平6-16924号公報、特開平6-57130号公報および特開平6-136202号公報ではポリフェニレンエーテル樹脂とポリオレフィン樹脂および特定の水添ブロック共重合体からなる混和性、剛性と耐熱性に優れ、耐溶剤性に優れた樹脂組成物を提案した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の解決課題は、マトリックス相がポリプロピレン系樹脂、分散相が上記した従来技術において開示されているポリフェニレンエーテルとポリスチレンまたはハイインパクトポリスチレンからなる混合物とする樹脂組成物における混和性不足による剥離現象、機械的強度および加工性を改善した材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決すべく、マトリックスがポリプロピレン系樹脂であり、分散相成分であるポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂の混合物に関して鋭意検討した結果、従来用いられているラジカル重合して得られるポリスチレン、ハイインパクトポリスチレンの代わりに、ポリフェニレンエーテルと特定のビニル芳香族化合物系ブロック共重合体を加熱溶解させ熱力学的に相溶化した混合物をマトリックスのポリプロピレン系樹脂中に分散させることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0008】すなわち本発明は、(a)ポリプロピレン系樹脂30～99重量部のマトリックス相に対して、分散相を形成する樹脂成分1～70重量部および混和剤成分からなる樹脂組成物において、分散相が(b)ポリフェニレンエーテル1～99重量%および(c)ビニル芳香族化合物系ブロック共重合体であるアニオン重合して得られるビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなり、該ビニル芳香族化合物の結合量が55～95重量%であるブロック共重合体またはその水素添加物99～1重量%の比率で溶解混合して得られる熱力学的に相溶化された混合物であり、かつ該分散相中に該ビニル芳香族化合物系ブロック共重合体に起因した共役ジエン化合物を主体とした重合体ブロックまたはその水素添加物が存在することを特徴とし、さらに混和剤が(d)アニオン重合して得

られるビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなり、該ビニル芳香族化合物の量が25～50重量%であるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体であり、分散相/混和剤=7/1～2/1(重量比)であることを特徴とする樹脂組成物である。

【0009】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いる(a)ポリプロピレン系樹脂は、本発明の樹脂組成物においてマトリックスを形成し、ポリプロピレンが有する耐溶剤性、耐水性、成型加工性を付与させるために用いられる。一般にポリプロピレン系樹脂は、結晶性プロピレンホモポリマーおよび、重合の第一工程で得られる結晶性プロピレンホモポリマー部分と重合の第二工程以降でプロピレン、エチレンおよび/もしくは少なくとも1つの他の α -オレフィン(例えば、ブテン-1、ヘキセン-1等)を共重合して得られるプロピレン-エチレンランダム共重合体部分を有する結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体が挙げられる。さらにこれら結晶性プロピレンホモポリマーと結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体の混合物の場合もあり、かかる結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体は通常、エチレン含量が1～30重量%のものである。

【0010】該ポリプロピレン系樹脂の製造方法は、通常、三塩化チタン触媒または塩化マグネシウムなどの担体に担持したハロゲン化チタン触媒等とアルキルアルミニウム化合物の存在下に、重合温度0～100℃の範囲で、重合圧力3～100気圧の範囲で重合して得られる。この際、重合体の分子量を調整するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能であり、また重合方法としてバッチ式、連続式いずれの方法でも可能で、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の溶媒下での溶液重合、スラリー重合等の方法も選択でき、さらには無溶媒下モノマー中での塊状重合、ガス状モノマー中での気相重合方法などが適用できる。

【0011】また、上記した重合触媒の他に得られるポリプロピレンのアイソタクティシティおよび重合活性を高めるため、第三成分として電子供与性化合物を内部ドナー成分または外部ドナー成分として用いることができる。これらの電子供与性化合物としては公知のものを使用でき、例えば、 ϵ -カプロラクトン、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、トルイル酸メチルなどのエステル化合物、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリブチルなどの亜リン酸エステル、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどのリン酸誘導体などや、アルコキシエステル化合物、芳香族モノカルボン酸エステルおよび/または芳香族アルキルアルコキシシラン、脂肪族炭化水素アルコキシシラン、各種エーテル化合物、各種アルコール類および/または各種フェノール類などが挙げられる。

【0012】本発明で供するポリプロピレン系樹脂におけるプロピレン重合体部分の密度は、耐熱性、機械的強度の改良の観点より 0.905 g/cm^3 以上であり、より好ましくは、 $0.905 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ であり、最も好ましくは、 $0.905 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ である。プロピレン重合体部分の密度の測定方法は、JIS K-7112 水中置換法によって、容易に求めることができる。またポリプロピレン系樹脂がプロピレンを主成分とした α -オレフィンとの共重合体である場合は、かかる共重合体をヘキサン等の溶媒を用いて共重合成分を抽出し、残ったプロピレン重合体部分の密度を上記の JIS K-7112 水中置換法によって、容易に求めることができる。また、樹脂組成物中のプロピレン重合体部分の密度を知るには、熱キシレンにより組成物全体を溶解し、室温まで冷却し、残渣として残った樹脂組成物をクロロホルム等の水添ブロック共重合体の良溶媒を用いて抽出し、残ったポリプロピレン系樹脂から、上記の分離方法によりプロピレン重合体部分を分離し、JIS K-7112 水中置換法によって求めることができる。

【0013】また本発明においては、公知となっている結晶核剤を添加し、かかるポリプロピレン系樹脂の密度を高くする事も有効である。結晶核剤としてはポリプロピレン系樹脂の結晶性を向上させるものなら何でも良いが、代表的なものを挙げると、芳香族カルボン酸の金属塩、ソルビトール系誘導体、有機リン酸塩、芳香族アミド化合物等の有機系核剤や、タルク等の無機系核剤を挙げることができる。しかしながら、これらに限定されるものではない。

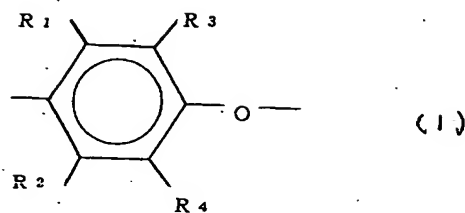
【0014】さらに本発明で供するポリプロピレン系樹脂は、機械的強度の観点よりその MFR (JIS K-6758 に準拠) が、成形加工性および耐衝撃性の観点から $0.1 \sim 30$ であり、好ましくは $0.1 \sim 20$ 、最も好ましくは $0.1 \sim 15$ である。これら特徴である結晶性ポリプロピレン系樹脂の密度、MFR が上記したものであれば、どのような製造方法で得られるものであってもかまわない。また、かかる結晶性ポリプロピレン系樹脂は、上記した結晶性ポリプロピレン系樹脂のほかに、該結晶性ポリプロピレン系樹脂と α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル発生剤の存在下、非存在下で熔融状態、溶液状態、スラリー状態で $80 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度下で反応させることによって得られる公知の変性 (該 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体が $0.01 \sim 10$ 重量%グラフトまたは付加) 結晶性ポリプロピレン系樹脂であってもよく、さらに上記した結晶性ポリプロピレン系樹脂と該変性結晶性ポリプロピレン系樹脂の任意の割合の混合物であってもかまわない。

【0015】つぎに本発明の分散相を形成する (b) 成分として用いるポリフェニレンエーテル (以下 PPE と

略) は、一般式 (1)

【0016】

【化1】



【0017】(ここで、R1、R2、R3 及び R4 はそれぞれ、水素、ハロゲン、炭素数 1~7 までの第一級または第二級低級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基または少なくとも 2 個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選択されるものであり、互いに同一であっても異なってもよい) からなり、還元粘度 (0.5 g/dl 、クロロホルム溶液、 30°C 測定) が、 $0.15 \sim 0.70$ の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは $0.20 \sim 0.60$ の範囲にあるホモ重合体及び/または共重合体である。

【0018】該 PPE はポリスチレン換算重量平均分子量が 10000 以上であることが好ましい。重量平均分子量が 10000 未満であると、耐熱性の低下のほかに生産性や色調の低下を招き好ましくない。この重量平均分子量は通常ゲルパーミエーションクロマトグラフィー等によって知ることができる。この PPE の具体的な例としては、例えば、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル) 等が挙げられ、さらに 2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類 (例えば、2, 3, 6-トリメチルフェノールや 2-メチル-6-ブチルフェノール) との共重合体のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと 2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) が好ましい。

【0019】本発明で用いる PPE の製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第 3306874 号明細書記載の Hay による第一塩化銅とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば 2, 6-ジメチルフェノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第 3306875 号明細書、同第 3257357 号明細書及び同第 3257358 号明細書、特公昭 52

ー 17880 号公報及び特開昭 50-51197 号公報及び同 63-152628 号公報等に記載された方法で容易に製造できる。

【0020】また、本発明で用いる PPE は、上記した PPE のほかに、該 PPE とスチレン系モノマーおよび／もしくは α 、 β -不飽和カルボン酸及びその誘導体とをラジカル発生剤の存在下、非存在下で熔融状態、溶液状態、スラリー状態で 80～350℃ の温度下で反応させることによって得られる公知の変性（該スチレン系モノマー及び／もしくは α 、 β -不飽和カルボン酸及びその誘導体が 0.01～10 重量% グラフトまたは付加）PPE であってもよく、さらに上記した PPE と該変性 PPE の任意の割合の混合物であっても構わない。

【0021】また、本発明に使用される PPE は、重合溶媒に起因する有機溶剤が、PPE 100 重量部に対して 5 重量% 未満の量で残存していても構わない。通常数百 ppm から数% の範囲で残存しているものである。ここでいう重合溶媒に起因する有機溶媒としては、トルエン、キシレンの各異性体、エチルベンゼン、炭素数 1～5 アルコール類、クロロホルム、ジクロルメタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の 1 種以上が挙げられる。

【0022】そして (b) 成分として用いる PPE の好ましい配合量は、分散相成分の 1～70 重量部のうち、耐熱性および加工性の観点から 1～99 重量% を占め、好ましくは 10～90 重量%、より好ましくは 30～80 重量% である。次に本発明の樹脂組成物の分散相であるポリフェニレンエーテルと熱力学的に相溶化する

(c) 成分であるブロック共重合体について詳細に説明する。なお、ここで熱力学的に相溶化するとは、(b) 成分と (c) 成分のビニル芳香族化合物系ブロック共重合体の熔融混合物ガラス転移温度が (b) 成分のポリフェニレンエーテル単体のガラス転移温度より低下し、かつそのガラス転移温度が一つになっていることを意味するものである。かかるガラス転移温度の測定は、DSC（示差走査熱量計）にて容易に測定し求めることができる。(b) 成分と (c) 成分が熱力学的に相溶化していないと、ポリフェニレンエーテル単体のガラス転移温度を示したり、ガラス転移温度の低下が顕著でない傾向を示す。

【0023】本発明の分散相を形成する (c) 成分で用いるビニル芳香族化合物系ブロック共重合体は、アニオン重合して得られるビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック A と共役ジエン化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなるブロック共重合体またはそのブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体（以下、水添ブロック共重合体と略記する）である。

【0024】これらの (c) 成分のビニル芳香族化合物系ブロック共重合体の構造は、例えば、A-B、A-B

-A、A-B-A-B、(A-B) $_n$ -Si、A-B-A-B-A 等の構造を有するブロック共重合体またはこれらを水素添加してなる水添ブロック共重合体である。ここで、A はビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを意味し、B は共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを意味し、重合体ブロック A におけるビニル芳香族化合物の含有量は少なくとも 70 重量% であり、重合体ブロック B における共役ジエン化合物の含有量は少なくとも 70 重量% である。なお、かかる

(c) 成分の一つである水添ブロック共重合体とは上記構造を有するブロック共重合体中の共役ジエン化合物に由来するオレフィン性不飽和結合を 40% 以下、好ましくは 30% 以下、より好ましくは 10% 以下まで水素添加反応により低減化したブロック共重合体である。

【0025】また、これらのビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B は、それぞれの重合体ブロックにおける分子鎖中の共役ジエン化合物またはビニル芳香族化合物の分布がランダム、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状またはこれらの任意の組み合わせでもよく、該ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックは 1 個以上、該共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックは 1 個以上であり、各重合体ブロックはそれぞれ同一構造であってもよく、異なる構造であってもよい。

【0026】このブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等のうちから 1 種または 2 種以上が選択でき、特にスチレンが好ましい。そして、

(c) 成分として供するビニル芳香族化合物系ブロック共重合体のビニル芳香族化合物の含有量は、(b) 成分のポリフェニレンエーテルとの熱力学的な相溶化および効果の観点から 55～95 重量% であり、好ましくは 60～80 重量%、より好ましくは 60～75 重量% である。

【0027】一方、この (c) 成分のビニル芳香族化合物系ブロック共重合体を構成する共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等のうちから 1 種または 2 種以上が選ばれ、特にブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。また、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックは、そのブロックにおけるミクロ構造を任意に選ぶことができ、例えば、ブタジエンを主体とする重合体ブロックにおいては、1,2-ビニル結合が 2～85%、好ましくは 10～85%、さらに好ましくは 35～85% である。また、イソプレンを主体とする重合体ブロックにおいては、1,2-ビニル結合と 3,4-ビニル結合の合計量が 2～85%、さらに好ましくは 3～70% であ

る。

【0028】これらの(c)成分として用いるビニル芳香族化合物系ブロック共重合体の分子量は、通常、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)を用いてポリスチレン換算で測定した数平均分子量が20000~1000000、好ましくは30000~300000、より好ましくは30000~200000である。なお、本発明で供する(c)成分として用いるビニル芳香族化合物系ブロック共重合体は、上記した特徴を有するものであり、通常、有機溶媒中でアニオン重合して得られ、さらに水素添加反応を実施することにより得られる。

【0029】また、本発明で用いる(c)成分として用いるビニル芳香族化合物系ブロック共重合体は、上記したビニル芳香族化合物系ブロック共重合体のほかに、該ビニル芳香族化合物系ブロック共重合体と α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル発生剤の存在下、非存在下で溶解状態、溶液状態、スラリー状態で80~350℃の温度下で反応させることによって得られる公知の変性(該 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体が0.01~10重量%グラフトまたは付加)ビニル芳香族化合物系ブロック共重合体であってもよく、さらに上記したビニル芳香族化合物系ブロック共重合体と該変性ビニル芳香族化合物系ブロック共重合体の任意の割合の混合物であってもかまわない。

【0030】(c)成分として用いるビニル芳香族化合物系ブロック共重合体の好ましい配合量は、添加効果および耐熱性の観点から分散相成分の1~70重量部のうち、99~1重量%を占め、好ましくは90~10重量%、より好ましくは70~20重量%である。

【0031】次に上記した本発明の(a)成分のポリプロピレン系樹脂中に、分散相である(b)成分のポリフェニレンエーテルと(c)成分のビニル芳香族化合物系ブロック共重合体の熱力学的に相溶化した混合物を好ましく分散させる為に混和剤として(d)成分の水添ブロック共重合体が必要である。ここで用いる(d)成分の水添ブロック共重合体とは、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体であり、その構造は、例えば、A-B、A-B-A、A-B-A-B、(A-B)_n-Si、A-B-A-B-A等の構造を有するブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体である。ここで、Aはビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを意味し、Bは共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを意味し、重合体ブロックAにおけるビニル芳香族化合物の含有量は少なくとも70重量%であり、重合体ブロックBにおける共役ジエン化合物の含有量は少なくとも70重量%である。

【0032】なお、かかる(d)成分の水添ブロック共重合体とは上記構造を有するブロック共重合体中の共役ジエン化合物に由来するオレフィン性不飽和結合を40%以下、好ましくは30%以下、より好ましくは10%以下まで水素添加反応により低減化したブロック共重合体である。また、これらのビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、それぞれの重合体ブロックにおける分子鎖中の共役ジエン化合物またはビニル芳香族化合物の分布がランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの)、一部ブロック状またはこれらの任意の組み合わせでもよく、該ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックは1個以上、該共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックは1個以上であり、各重合体ブロックはそれぞれ同一構造であってもよく、異なる構造であってもよい。

【0033】このブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等のうちから1種または2種以上が選択でき、特にスチレンが好ましい。そして、

(d)成分として供する水添ブロック共重合体のビニル芳香族化合物の含有量は、剛性と耐熱性および耐衝撃性の観点から25~50重量%であり、好ましくは30~50重量%、より好ましくは30~45重量%である。

【0034】一方、この(d)成分の水添ブロック共重合体を構成する水添前のアニオン重合で使用する共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、特にブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。また、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックは、そのブロックにおけるマイクロ構造を任意に選ぶことができ、例えば、ブタジエンを主体とする重合体ブロックにおいては、1,2-ビニル結合が2~85%、好ましくは10~85%、さらに好ましくは35~85%である。また、イソプレンを主体とする重合体ブロックにおいては、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合の合計量が2~85%、さらに好ましくは3~70%である。

【0035】これらの(d)成分として用いる水添ブロック共重合体の分子量は、通常、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)を用いてポリスチレン換算で測定した数平均分子量が20000~1000000、好ましくは30000~300000、より好ましくは30000~200000である。なお、本発明で供する(d)成分として用いる混和剤である水添ブロック共重合体は、上記した特徴を有するものであり、通常、有機溶媒中でアニオン重合し、さらに重合したブロック共重合体の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック

Bを水素添加反応を実施することにより得られる。

【0036】また、本発明で用いる（d）成分として用いる水添ブロック共重合体は、上記した水添ブロック共重合体のほかに、該水添ブロック共重合体と α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル発生剤の存在下、非存在下で溶融状態、溶液状態、スラリー状態で50～350℃の温度下で反応させることによって得られる公知の変性（該 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体が0.01～10重量%グラフトまたは付加）水添ブロック共重合体であってもよく、さらに上記した水添ブロック共重合体と該変性水添ブロック共重合体の任意の割合の混合物であってもかまわない。

【0037】（d）成分の混和剤として用いる水添ブロック共重合体の好ましい配合量は、層剥離および耐熱性と機械的強度の観点から分散相を形成する（b）成分+（c）成分の合計量/（d）成分=7/1～2/1（重量比）である。7/1より大きい比率の場合、（b）成分+（c）成分からなる分散相の粒子径が大きくなり、層剥離が生じ好ましくなく、2/1より小さい比率の場合は、耐熱性の低下、剛性等の機械的強度の低下が見られ好ましくない。

【0038】本発明では、上記成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の付加的成分、例えば、酸化防止剤、金属不活性化剤、難燃剤（有機リン酸エステル系化合物、無機リン系化合物、芳香族ハロゲン系難燃剤、シリコン系難燃剤など）、フッ素系ポリマー、可塑剤（オイル、低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）、三酸化アンチモン等の難燃助剤、耐候（光）性改良剤、スリップ剤、無機または有機の充填材や強化材（ガラス繊維、ガラスフレーク、カーボン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ウイスキー、マイカ、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ワラストナイト、導電性金属繊維、導電性カーボンブラック等）、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。

【0039】本発明の樹脂組成物の最も好ましい製造方法は、上記した各成分を用いて、分散相である（b）ポリフェニレンエーテル1～99重量%および（c）ビニル芳香族化合物系ブロック共重合体であるアニオン重合して得られるビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなり、該ビニル芳香族化合物の結合量が55～95重量%であるブロック共重合体またはその水素添加物99～1重量%の比率で配合された混合物1～70重量部の溶融状態下に、（a）ポリプロピレン系樹脂30～99重量部および（d）アニオン重合して得られるビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブ

ックBとからなり、該ビニル芳香族化合物の量が25～50重量%であるブロック共重合体を（b+c）成分/（d）成分=7/1～2/1（重量比）の割合で添加してさらに溶融混練することにある。

【0040】この製造方法の最大の特徴は、（b）ポリフェニレンエーテル1～99重量%および（c）ビニル芳香族化合物系ブロック共重合体であるアニオン重合して得られるビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなり、該ビニル芳香族化合物の結合量が55～95重量%であるビニル芳香族化合物系ブロック共重合体またはその水素添加物99～1重量%の比率で溶融混合して得られる熱力学的に相溶化された混合物を、（a）成分のポリプロピレン系樹脂や（d）成分の混和剤としての水添ブロック共重合体と混ぜる前に作成しておくことにある。すなわち、かかる（b）成分と（c）成分の混合物が出来る前に、（a）成分や（d）成分を（b）成分または（c）成分と混合してしまうと、得られる樹脂組成物に層剥離現象が起こったり、得られる樹脂組成物の耐熱性の低下や機械的強度の低下が見られ好ましくない。

【0041】なお、得られた樹脂組成物の分散相に存在するビニル芳香族化合物系ブロック共重合体の存在を確認する方法は、透過型電子顕微鏡を用いて容易に確認し測定できる。例えば、四塩化ルテニウム、オスミウム酸等の重金属化合物を用いてサンプルを酸化染色し、ウルトラマイクローム等で超薄切片を切り出し、その切片を透過型電子顕微鏡で観察して撮影し、写真（例えば、10000倍）として現像し確認することができる。また、かかる溶融混練する際の混練機としては、単軸押出機、二軸押出機、加熱ロール、ニーダー、ブラベンダー、プラストグラフ、バンバリーミキサー、等による加熱溶融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた溶融混練方法が最も好ましい。この際の溶融混練温度は、通常、180℃～350℃の中から任意に選ぶことができる。

【0042】本発明で得られた樹脂組成物は、具体的には、自動車部品としてのバンパー、フェンダー、ドアパネル、各種のモール、エンブレム、エンジンフード、ホイールキャップ、ルーフ、スポイラー、各種エアロパーツ等の外装品や、インストルメントパネル、コンソールボックス、トリム等の内装品等にも適している。さらに、電気機器の内外装部品としても好適に使用でき、具体的には各種コンピューターおよびその周辺機器、その他のOA機器、テレビ、ビデオ、MD、MP3、CDROM、CDR、DVDROM、DVDROM、DVD-R、DVD-RW等の各種ディスクプレーヤー等のシャーシーやキャビネット、冷蔵庫等の部品用途にも適している。そして更には、電極および電解液を直接収納す

る鉛蓄電池、ニッケル水素電池電槽、リチウムイオン電池電槽に好適に使用できる。

【0043】成形方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、シート成形、フィルム成形、熱成形、回転成形、積層成形等の成形方法が使用できる。

【0044】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって、本発明の実施の形態を具体的に説明する。なお、使用した原料は下記の通りである。

(a) 成分のポリプロピレン系樹脂

(a-1) 密度=0.910g/cm³、メルトフローレート(230℃, 21.2N荷重:以下MFRと略)=0.5g/10分、分子量分布(Mw/Mn)=9.3のポリプロピレン樹脂

(a-2) 密度=0.906g/cm³、MFR=2.5g/10分、分子量分布(Mw/Mn)=5.9のポリプロピレン樹脂

【0045】(b) 成分のポリフェニレンエーテル2,6-キシレノールを酸化重合して得た、還元粘度0.33のポリフェニレンエーテル

【0046】(c) 成分の水添ブロック共重合体

(c-1) ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエンの構造を持ち、結合スチレン量が58%、ポリブタジエン部分の1,2-ビニル結合量が42%、ポリブタジエン部の水素添加率が99.8%、数平均分子量が93000の水添ブロック共重合体。

(c-2) ポリスチレン-水素添加されたポリイソブレン-ポリスチレンの構造を持ち、結合スチレン量が65%、ポリイソブレン部分のビニル結合量が5%、ポリイソブレン部の水素添加率が98.9%、数平均分子量が91000の水添ブロック共重合体。

【0047】(c-3) ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を持ち、結合スチレン量が78%、ポリブタジエン部分の1,2-ビニル結合量が43%、ポリブタジエン部の水素添加率が99.8%、数平均分子量が82000の水添ブロック共重合体。

(c-4) ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を持ち、結合スチレン量が40%、ポリブタジエン部分のビニル結合量が43%、ポリブタジエン部の水素添加率が99.2%、数平均分子量が89000の水添ブロック共重合体。

【0048】(c-5) ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を持ち、結合スチレン量が30%、ポリブタジエン部分のビニル結合量が45%、ポリブタジエン部の水素添加率が99.4%、数平均分子量が83000の水添ブロック共重合体。

(c-6) ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレ

ンの構造を持ち、結合スチレン量が68%、ポリブタジエン部分のビニル結合量が20%、数平均分子量が82000の水添ブロック共重合体。

【0049】(d) 成分の水添ブロック共重合体

(d-1) ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を持ち、結合スチレン量が45%、ポリブタジエン部分のビニル結合量が75%、ポリブタジエン部の水素添加率が99.6%、数平均分子量が91000の水添ブロック共重合体。

10 (d-2) ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を持ち、結合スチレン量が27%、ポリブタジエン部分のビニル結合量が82%、ポリブタジエン部の水素添加率が99.1%、数平均分子量が113000の水添ブロック共重合体。

(d-3) ポリスチレン-水素添加されたポリイソブレン-ポリスチレンの構造を持ち、結合スチレン量が20%、ポリイソブレン部分のビニル結合量が57%、ポリイソブレン部の水素添加率が99.1%、数平均分子量が87000の水添ブロック共重合体。なお、物性の評価は次の通りに行った。

20

【0050】(1) 層剥離の有無

Izod試験用サンプルの射出成形直後、ゲート部を折り曲げ切断し層剥離の有無を目視にて確認した。

(2) DTUL (荷重撓み温度)

ASTM D-648 (1.8MPa) に準じ、厚み6.35mmの試験サンプルにてDTUL (℃) を測定した。

(3) MFR (メルトフローレート)

250℃、98Nの荷重にてメルトフローレートを測定した。

30

【0051】(4) Izod衝撃強度

ASTM D256に準じ、厚み3.2mmノッチ付き試験片を23℃にて衝撃強度 [J/m] 測定した。

(5) (b) + (c) 成分の熔融混練物の高温側ガラス転移温度

(b) + (c) 成分の熔融混練物を押出機よりサンプリングし、DSC (示差走査熱量計) にて、ポリフェニレンエーテルに相当する高温側のガラス転移温度 (℃) を測定した。

40

【0052】

【実施例1~10および比較例1~9】(a) ポリプロピレン系樹脂、(b) ポリフェニレンエーテル、(c) ビニル芳香族化合物系ブロック共重合体および混和剤の(d) 水添ブロック共重合体を表1および2に示した組成で配合し、250~310℃に設定したベントポート付き二軸押出機(ZSK-40; WERNER & PFLEIDERER社製、ドイツ国)を用いて、本発明の製造方法である、押出機の上流部にある第1供給口より

(b) 成分と(c) 成分を同時に供給し熔融混練し、さらに押出機の間中部に位置する第2の供給口より(a)

50

成分および(d)成分を供給して熔融混練し樹脂組成物をペレットとして得た。

【0053】このペレットを用いて240～250℃に設定したスクリーインライン型射出成形機に供給し、金型温度60℃の条件で、DTUL試験用テストピースおよびIzod試験用テストピースを射出成形した。これらのテストピースの性能を測定した。なお、各実施例および比較例において(b)成分と(c)成分の熔融混練物をサンプリングし、DSCにてガラス転移温度を測定しその結果を併せて表1および2に記載した。

10

【0054】

【比較例10】従来技術の樹脂組成物を以下の手順にて得た。実施例1の(c)成分の代わりにハイインパクトポリスチレン(A&M社製:H9302)を用いたほかは実施例1と同じ成分、同じ方法にて本発明外の樹脂組成物を得た。ここで得た(b)成分+(c)成分の熔融混練物をDSCにてガラス転移温度を測定したところ、ポリフェニレンエーテルに相当するガラス転移温度は175℃であり、ポリフェニレンエーテルとハイインパクトポリスチレンのポリスチレン部分が熱力学的に相溶化

20

【0055】

【比較例11】樹脂組成物を本願発明の製造方法と異なる以下の手順で得た。実施例2の各成分を用い、押出機の上流部にある第1供給口より(b)成分と(d)成分を同時に供給し熔融混練し、さらに押出機の中間部に位置する第2の供給口より(a)成分および(c)成分を供給して熔融混練し樹脂組成物をペレットとして得た。ここで得た(b)成分+(d)成分の熔融混練物をDSCにてガラス転移温度を測定したところ、ポリフェニレンエーテルに相当するガラス転移温度は189℃であり、実施例2の方法で得た(b)成分+(d)成分の熔融混練物のガラス転移温度より高く、(b)成分のポリフェニレンエーテルと(c)成分の水添ブロック共重合体の混合物は熱力学的に相溶化しにくいことが示唆された。また上記の本発明と異なる方法で得た樹脂組成物は、層剥離現象が著しかった。

40

【0056】

【比較例12】樹脂組成物を本願発明の製造方法と異なる以下の手順で得た。実施例2の各成分を用い、押出機の上流部にある第1供給口より(a)成分～(d)成分の全てを同時に供給し熔融混練し、樹脂組成物をペレットとして得た。この方法で得た樹脂組成物は、層剥離現象が著しかった。

【0057】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
(a)成分(a-1)	60	60	60	60	70	80	90	95		
(a)成分(a-2)					25	15	7	2.5	30	30
(b)成分	30	20	10	25	25	15	3		60	40
(c)成分(c-1)	10	20	30	15						30
(c)成分(c-2)					5			2.5	10	
(c)成分(c-3)										
(c)成分(c-4)										
(c)成分(c-5)										
(c)成分(c-6)										
(d)成分(d-1)	10	10	10	10	8.5	5	5	2.5	10	10
(d)成分(d-2)										
(d)成分(d-3)										
層剥離の有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
DTUL	110	104	97	104	104	100	102	100	130	121
MFR	6.8	10.6	19.7	15.5	7.8	18.6	17.5	23.3	3.7	6.4
Izod衝撃強度	560	490	440	500	440	310	280	130	220	210
(b)+(c)成分の高温Tg	173	147	119	164	180	181	159	153	192	181

【0058】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
(a)成分(a-1)	60	60	60	60			90	95	
(a)成分(a-2)					70	80			30
(b)成分	40	20	20	20	30	15	7	2.5	60
(c)成分(c-1)								
(c)成分(c-2)									
(c)成分(c-3)			20						
(c)成分(c-4)		20						2.5	
(c)成分(c-5)				20		5	3		10
(c)成分(c-6)						10		2.5	10
(d)成分(d-1)	10	10							
(d)成分(d-2)				10	8.5				
(d)成分(d-3)			10				5		
層剥離の有無	無し	有り	有り	有り	無し	有り	有り	有り	有り
DTUL	109	98	81	93	100	101	93	91	121
MFR	2.1	17.2	13.7	14.1	4.0	10.2	7.9	20.8	2.2
Izod衝撃強度	490	440	580	570	390	430	370	120	200
(b)+(c)成分の高温Tg	187	176	152	189	188	197	188	187	197

【0059】

【発明の効果】本発明の組成物は、マトリックス相がポリプロピレン系樹脂、分散相がポリフェニレンエーテル＋スチレン系樹脂からなる樹脂組成物において、該スチレン系樹脂として、特定のビニル芳香族化合物系ブロック共重合体を分散相として用いることにより層剥離現象を改良し、機械的強度および加工性に優れた材料となる。